

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月19日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/014962 A1

(51) 国際特許分類7:

C08F 4/00, 297/00

(74) 代理人: 田村 嶽 (TAMURA,Iwao); 〒561-0872 大阪府
豊中市 寺内1丁目9番22号 田村特許事務所 Osaka
(JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/010116

(22) 国際出願日:

2003年8月8日 (08.08.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-231917 2002年8月8日 (08.08.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大塚化学
株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP];
〒540-0021 大阪府 大阪市 中央区大手通3丁目2番
27号 Osaka (JP).

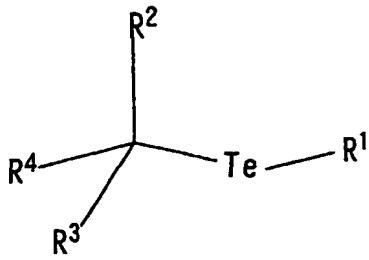
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山子 茂 (YAM-
AGO,Shigeru) [JP/JP]; 〒606-8152 京都府 京都市 左京
区一乗寺下り松町 15-605 Kyoto (JP). 吉田 潤一
(YOSHIDA,Junichi) [JP/JP]; 〒573-0076 大阪府 枚方市
東香里元町 6-18 Osaka (JP).(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 國際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF LIVING RADICAL POLYMERS AND POLYMERS

(54) 発明の名称: リビングラジカルポリマーの製造方法及びポリマー

(57) Abstract: A process for the production of living radical polymers, characterized by polymerizing a vinyl monomer by using a living radical polymerization initiator represented by the general formula (1) and a compound represented by the general formula (2); and living radical polymers obtained by the process: (1) [wherein R¹ is C₁₋₈ alkyl, aryl, substituted aryl, or an aromatic heterocyclic group; R² and R³ are each hydrogen or C₁₋₈ alkyl; and R⁴ is aryl, substituted aryl, an aromatic heterocyclic group, acyl, oxycarbonyl, or cyano] and (R¹Te)₂ (2) [wherein R¹ is as defined above].



(1)

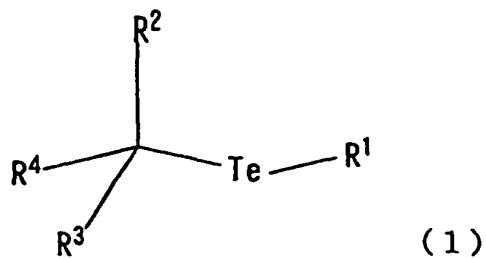
WO 2004/014962 A1

[統葉有]



(57) 要約:

式（1）で表されるリビングラジカル重合開始剤と、式（2）で表される化合物を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法、及びそれより得られるリビングラジカルポリマー。



[式中、R¹は、C₁～C₈のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]



[式中、R¹は、上記と同じ。]

明 紹 書

リビングラジカルポリマーの製造方法及びポリマー

5 技術分野

本発明は、リビングラジカルポリマーの製造方法及びそれより得られるリビングラジカルポリマーに関する。

背景技術

10 リビングラジカル重合は、ラジカル重合の簡便性と汎用性を保ちつつ分子構造の精密制御を可能にする重合法で、新しい高分子材料の合成に大きな威力を発揮している。リビングラジカル重合の代表的な例として、TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニロキシ) を開始剤として用いたリビングラジカル重合が、ジョージズらにより報告されている（特開平6-199916号公報）。

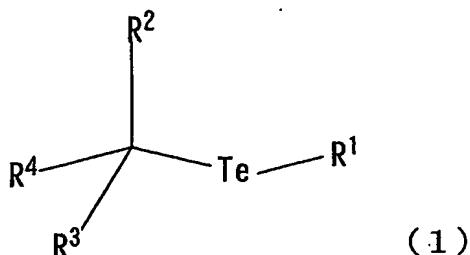
この方法は分子量と分子量分布の制御を可能にしているが、130°Cという高い重合温度が必要であり、熱的に不安定な官能基を有するモノマーには適用し難い。また、高分子末端の官能基の修飾制御には不適当である。

本発明の目的は、式（1）で表される有機テルル化合物と式（2）で表される化合物を用いてビニルモノマーを重合することにより、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布（ $P D = M_w / M_n$ ）の制御を可能とするリビングラジカルポリマーを製造する方法及び該ポリマーを提供することにある。

発明の開示

25 本発明は、式（1）で表されるリビングラジカル重合開始剤と、式（2）で表される化合物を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラ

ジカルポリマーの製造方法、及びそれより得られうるリビングラジカルポリマーに係る。

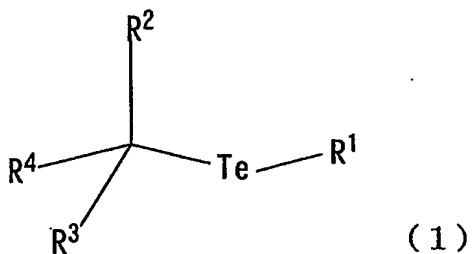


〔式中、R¹はC₁～C₈のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基、又はシアノ基を示す。〕



〔式中、R¹は、上記と同じ。〕

本発明のリビングラジカルポリマーは、式(2)で表される化合物の存在下、式(1)で表されるリビングラジカル重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合させることにより製造される。



〔式中、R¹は、C₁～C₈のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕



〔式中、R¹は、上記と同じ。〕

本発明で使用するリピングラジカル重合開始剤は、式（1）で表される化合物である。

R¹で示される基は、具体的には次の通りである。

5 C₁～C₈のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等の炭素数1～8の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を挙げることができる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4の直鎖状又10は分岐鎖状のアルキル基、より好ましくはメチル基又はエチル基が良い。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等、置換アリール基としては置換基を有しているフェニル基、置換基を有しているナフチル基等、芳香族ヘテロ環基としてはピリジル基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。上記置換基を有しているアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、-COR⁵で示されるカルボニル含有基（R⁵=C₁～C₈のアルキル基、アリール基、C₁～C₈のアルコキシ基、アリーロキシ基）、スルホニル基、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。好ましいアリール基としては、フェニル基、トリフルオロメチル置換フェニル基が良い。また、これら置換基は、1個又は2個置換しているのが良く、20パラ位若しくはオルト位が好ましい。

R²及びR³で示される各基は、具体的には次の通りである。

C₁～C₈のアルキル基としては、上記R¹で示したアルキル基と同様のものを挙げることができる。

R⁴で示される各基は、具体的には次の通りである。

25 アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基としては上記R¹で示した基と同様のものを挙げることができる。

アシリル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。

オキシカルボニル基としては、 $-COOR^6$ ($R^6=H, C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基) で示される基が好ましく、例えばカルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、 sec -ブトキシカルボニル基、 ter -ブトキシカルボニル基、 n -ペントキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等を挙げることができる。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

好ましい R^4 で示される各基としては、アリール基、置換アリール基、オキシカルボニル基が良い。好ましいアリール基としては、フェニル基が良い。好ましい置換アリール基としては、ハロゲン原子置換フェニル基、トリフルオロメチル置換フェニル基が良い。また、これら置換基は、ハロゲン原子の場合は、1 ~ 5 個置換しているのが良い。アルコキシ基やトリフルオロメチル基の場合は、1 個又は 2 個置換しているのが良く、1 個置換の場合は、パラ位若しくはオルト位が好ましく、2 個置換の場合は、メタ位が好ましい。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

好ましい式 (1) で示される有機テルル化合物としては、 R^1 が、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^2 及び R^3 が、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^4 が、アリール基、置換アリール基、オキシカルボニル基で示される化合物が良い。特に好ましくは、 R^1 が、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^2 及び R^3 が、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^4 が、フェニル基、置換フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

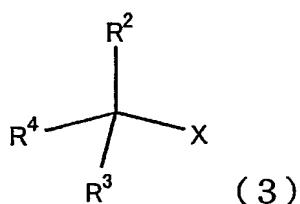
式 (1) で示される有機テルル化合物は、具体的には次の通りである。

有機テルル化合物としては、(メチルテラニルーメチル) ベンゼン、(1-メチルテラニルーエチル) ベンゼン、(2-メチルテラニループロピル) ベンゼン、

ロピル) ベンゼン、1-ニトロ-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-シアノ-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-フェノキシカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-スルホニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、2-(メチルテラニル-メチル) ピリジン、2-(1-メチルテラニル-エチル) ピリジン、2-(2-メチルテラニル-プロピル) ピリジン、2-メチル-2-メチルテラニル-プロパナール、3-メチル-3-メチルテラニル-2-ブタノン、2-メチルテラニル-エタン酸メチル、2-メチルテラニル-プロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メチルテラニル-プロピオン酸エチル、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル [エチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート]、2-(n-ブチルテラニル)-2-メチルプロピオン酸エチル [エチル-2-メチル-2-n-ブチルテラニル-プロピオネート]、2-メチルテラニルアセトニトリル、2-メチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-メチルテラニルプロピオニトリル、(フェニルテラニル-メチル) ベンゼン、(1-フェニルテラニル-エチル) ベンゼン、(2-フェニルテラニル-プロピル) ベンゼン等を挙げができる。また上記において、メチルテラニル、1-メチルテラニル、2-メチルテラニルの部分がそれぞれエチルテラニル、1-エチルテラニル、2-エチルテラニル、ブチルテラニル、1-ブチルテラニル、2-ブチルテラニルと変更した化合物も全て含まれる。好ましくは、(メチルテラニル-メチル) ベンゼン、(1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン、(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-クロロ-4-(1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン、

1 - トリフルオロメチル - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン [1 - (1 - メチルテラニル - エチル) - 4 - トリフルオロメチルベンゼン]、2 - メチルテラニル - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - メチルテラニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル [エチル - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピオネート]、2 - (n - プチルテラニル) - 2 - メチルプロピオン酸エチル [エチル - 2 - メチル - 2 - n - プチルテラニル - プロピオネート]、1 - (1 - メチルテラニル - エチル) - 3, 5 - ビス - トリフルオロメチルベンゼン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタフルオロ - 6 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、2 - メチルテラニルプロピオニトリル、2 - メチル - 2 - メチルテラニルプロピオニトリル、(エチルテラニル - メチル) ベンゼン、(1 - エチルテラニル - エチル) ベンゼン、(2 - エチルテラニル - プロピル) ベンゼン、2 - エチルテラニル - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - エチルテラニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - エチルテラニルプロピオニトリル、2 - メチル - 2 - エチルテラニルプロピオニトリル、(n - プチルテラニル - メチル) ベンゼン、(1 - n - プチルテラニル - エチル) ベンゼン、(2 - n - プチルテラニル - プロピル) ベンゼン、2 - n - プチルテラニル - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - n - プチルテラニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - n - プチルテラニルプロピオニトリル、2 - メチル - 2 - n - プチルテラニルプロピオニトリルが良い。

式 (1) で示されるリビングラジカル重合開始剤は、式 (3) の化合物、式 (4) の化合物および金属テルルを反応させることにより製造することができる。上記、式 (3) で表される化合物としては、具体的には次の通りである。



〔式中、R²、R³及びR⁴は、上記と同じ。Xは、ハロゲン原子を示す。〕

R²、R³及びR⁴で示される各基は、上記に示した通りである。

Xで示される基としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素等のハロゲン原子を挙げることができる。好ましくは、塩素、臭素が良い。

5 具体的な化合物としては、ベンジルクロライド、ベンジルプロマイド、1-クロロ-1-フェニルエタン、1-プロモ-1-フェニルエタン、2-クロロ-2-フェニルプロパン、2-プロモ-2-フェニルプロパン、p-クロロベンジルクロライド、p-ヒドロキシベンジルクロライド、p-メトキシベンジルクロライド、p-アミノベンジルクロライド、p-ニトロベンジルクロライド、p-シアノベンジルクロライド、p-メチルカルボニルベンジルクロライド、フェニルカルボニルベンジルクロライド、p-メトキカルボニルベンジルクロライド、p-フェノキシカルボニルベンジルクロライド、p-スルホニルベンジルクロライド、p-トリフルオロメチルベンジルクロライド、1-クロロ-1-(p-クロロフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-クロロフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メトキシフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-アミノフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-アミノフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-ニトロフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-ニトロフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-シアノフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-シアノフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メチルカルボニルフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-メチルカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-フェニルカルボニルフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-フェニルカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メトキカルボニルフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-メトキカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル)エタン、

1-プロモ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-
1-(p-スルホニルフェニル)エタン、1-プロモ-1-(p-スルホニルフ
エニル)エタン、1-クロロ-1-(p-トリフルオロメチルフェニル)エタン、
1-プロモ-1-(p-トリフルオロメチルフェニル)エタン、2-クロロ-2-
5 (p-クロロフェニル)プロパン、2-プロモ-2-(p-クロロフェニル)プロ
パン、2-クロロ-2-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-プロモ-
2-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-メトキシフェ
ニル)プロパン、2-プロモ-2-(p-メトキシフェニル)プロパン、2-クロ
ロ-2-(p-アミノフェニル)プロパン、2-プロモ-2-(p-アミノフェ
ニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-ニトロフェニル)プロパン、2-プロ
モ-2-(p-ニトロフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-シアノフェニ
ル)プロパン、2-プロモ-2-(p-シアノフェニル)プロパン、2-クロロ-
2-(p-メチルカルボニルフェニル)プロパン、2-プロモ-2-(p-メチ
ルカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-フェニルカルボニル
15 フェニル)プロパン、2-プロモ-2-(p-フェニルカルボニルフェニル)プロ
パン、2-クロロ-2-(p-メトキシカルボニルフェニル)プロパン、2-
プロモ-2-(p-メトキシカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-
(p-フェノキシカルボニルフェニル)プロパン、2-プロモ-2-(p-フェ
ノキシカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-スルホニルフ
エニル)プロパン、2-プロモ-2-(p-スルホニルフェニル)プロパン、2-
20 クロロ-2-(p-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2-プロモ-2-
(p-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2-(クロロメチル)ピリジン、
2-(プロモメチル)ピリジン、2-(1-クロロエチル)ピリジン、2-(1
-プロモエチル)ピリジン、2-(2-クロロプロピル)ピリジン、2-(2-
25 プロモプロピル)ピリジン、2-クロロエタン酸メチル、2-プロモエタン酸メ
チル、2-クロロプロピオン酸メチル、2-プロモエタン酸メチル、2-クロロ

—2—メチルプロピオン酸メチル、2—プロモ—2—メチルプロピオン酸メチル、2—クロロエタン酸エチル、2—プロモエタン酸エチル、2—クロロプロピオン酸エチル、2—プロモエタン酸エチル、2—クロロ—2—エチルプロピオン酸エチル、2—プロモ—2—エチルプロピオン酸エチル、2—クロロアセトニトリル、5 2—プロモアセトニトリル、2—クロロプロピオニトリル、2—プロモプロピオニトリル、2—クロロ—2—メチルプロピオニトリル、2—プロモ—2—メチルプロピオニトリル、(1—プロモエチル)ベンゼン、エチル—2—プロモ—イソ—ブチレート、1—(1—プロモエチル)—4—クロロベンゼン、1—(1—プロモエチル)—4—トリフルオロメチルベンゼン、1—(1—プロモエチル)—10 3, 5—ピーストトリフルオロメチルベンゼン、1, 2, 3, 4, 5—ペンタフルオロ—6—(1—プロモエチル)ベンゼン、1—(1—プロモエチル)—4—メトキシベンゼン、エチル—2—プロモ—イソブチレート等を挙げることができる。

上記、式(4)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。

M (R¹)_m (4)

15 [式中、R¹は、上記と同じ。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、Mが銅原子の時、mは1または2を示す。]

R¹で示される基は、上記に示した通りである。

20 Mで示されるものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、銅を挙げることができる。好ましくは、リチウムが良い。

なお、Mがマグネシウムの時、化合物(4)はMg (R¹)₂でも、或いはR¹ Mg X (Xは、ハロゲン原子)で表される化合物(グリニャール試薬)でもよい。Xは、好ましくは、クロロ原子、プロモ原子がよい。

25 具体的な化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n—ブチルリチウム、フェニルリチウム、p—メトキシフェニルリチウム等を挙げることができ

る。好ましくは、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、フェニルリチウムが良い。

上記製造方法としては、具体的には次の通りである。

金属テルルを溶媒に懸濁させる。使用できる溶媒としては、ジメチルホルムアミド (D M F)、テトラハイドロフラン (T H F) 等の極性溶媒やトルエン、キシレン等の芳香族溶媒、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、ジアルキルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。好ましくは、T H Fが良い。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、金属テルル 1 g に対して 1 ~ 1 0 0 m l、好ましくは、5 ~ 1 0 m l が良い。

上記懸濁溶液に、化合物 (4) をゆっくりと滴下しその後攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常 5 分 ~ 2 4 時間、好ましくは、1 0 分 ~ 2 時間が良い。反応温度としては、- 2 0 ℃ ~ 8 0 ℃、好ましくは、1 5 ℃ ~ 4 0 ℃、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

次に、この反応溶液に、化合物 (3) を加え、攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常 5 分 ~ 2 4 時間、好ましくは、1 0 分 ~ 2 時間が良い。反応温度としては、- 2 0 ℃ ~ 8 0 ℃、好ましくは、1 5 ℃ ~ 4 0 ℃、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

金属テルル、化合物 (3) 及び化合物 (4) の使用割合としては、金属テルル 1 m o l に対して、化合物 (3) を 0. 5 ~ 1. 5 m o l、化合物 (4) を 0. 5 ~ 1. 5 m o l、好ましくは、化合物 (3) を 0. 8 ~ 1. 2 m o l、化合物 (4) を 0. 8 ~ 1. 2 m o l とするのが良い。

反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再結晶精製等が好ましい。

本発明で使用するビニルモノマーとしては、ラジカル重合可能なものであれば

特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル〔2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート〕等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸シクロドデシル等のシクロアルキル基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸等メチル等のカルボキシル基含有不飽和モノマー、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の3級アミン含有不飽和モノマー、N-2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-メタクリロイルアミノエチル-N,N,N-ジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有不飽和モノマー、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、2-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレン、ジビニルベンゼンp-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)等の芳香族不飽和モノマー(スチレン系モノマー)、2-ビニルチオフェン、N-メチル-2-ビニルピロール等のヘテロ環含有不飽和モノマー、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のビニルアミド、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の α -オレフィン、ブタジエン、イソブレン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等のジエン、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のカルボニル基含有不

飽和モノマー、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、(メタ)アリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系モノマー、塩化ビニル等

5 を挙げることができる。

この中でも好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、3級アミン含有不飽和モノマー、芳香族不飽和モノマー(スチレン系モノマー)、カルボニル基含有不飽和モノマー、アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドが良い。特に好ましくは、メタアクリル酸エステルモノマー、
10 芳香族不飽和モノマー(スチレン系モノマー)、カルボニル基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド系モノマーが良い。

好ましい(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート]が挙げられる。特に好ましくは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチルが良い。この中でも、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシエチル[2-ヒドロキシエチルメタアクリレート]が好ましい。

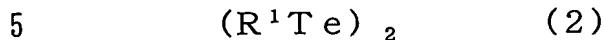
20 好ましい3級アミン含有不飽和モノマーとしては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

好ましいスチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-クロロスチレン、p-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)が挙げられる。特

に好ましくは、スチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロスチレンが良い。

尚、上記の「(メタ) アクリル酸」は、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の総称である。

本発明で使用する式(2)で表される化合物は、次の通りである。



[式中、 R^1 は、上記と同じ。]

R^1 で示される基は、上記に示した通りである。

好ましい式(2)で示される化合物としては、 R^1 が $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、フェニル基が良い。

10 式(2)で示される化合物は、具体的には、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-n-プロピルジテルリド、ジイソプロピルジテルリド、ジシクロプロピルジテルリド、ジ-n-ブチルジテルリド、ジ-sec-ブチルジテルリド、ジ-tert-ブチルテルリド、ジシクロブチルテルリド、ジフェニルジテルリド、ビス-(p-メトキシフェニル)ジテルリド、ビス-(p-アミノフェニル)ジテルリド、ビス-(p-ニトロフェニル)ジテルリド、ビス-(p-シアノフェニル)ジテルリド、ビス-(p-スルホニルフェニル)ジテルリド、ジナフチルジテルリド、ジピリジルジテルリド等が挙げられる。好ましくは、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-n-プロピルジテルリド、ジ-n-ブチルジテルリド、ジフェニルジテルリドが良い。特に好ましくは、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-n-プロピルジテルリド、ジ-n-ブチルジテルリドが良い。

製造方法としては、具体的には金属テルルと式(4)で表される化合物を反応させる方法を挙げることができる。

25 金属テルルを溶媒に懸濁させる。使用できる溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)やテトラハイドロフラン(THF)等の極性溶媒やトルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、ヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ジアルキルエーテル

等のエーテル類等が挙げられる。好ましくは、THFが良い。有機溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、金属テルル1gに対して1~100ml、好ましくは、5~10mlが良い。

上記懸濁溶液に、式(4)で表される化合物をゆっくりと滴下しその後攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。反応温度としては、-20℃~80℃、好ましくは、15℃~40℃、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

次に、この反応溶液に、水(食塩水等の中性水、塩化アンモニウム水溶液等のアルカリ性水、塩酸水等の酸性水でも良い)を加え、攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。反応温度としては、-20℃~80℃、好ましくは、15℃~40℃、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

金属テルル及び式(4)の化合物の使用割合としては、金属テルル1molに対して、式(4)の化合物を0.5~1.5mol、好ましくは、0.8~1.2molとするのが良い。

反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再沈殿精製等が好ましい。

本発明のリビングラジカルポリマーの製造方法は、具体的には次の通りである。不活性ガスで置換した容器で、ビニルモノマーと式(1)で示されるリビングラジカル重合開始剤と式(2)で示される化合物を混合する。この時、第一段階として、式(1)で示されるリビングラジカル重合開始剤と式(2)で示される化合物を混合し攪拌後、次に、第二段階として、ビニルモノマーを追加してもよい。この時、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。好ましくは、アルゴン、窒素が良い。特に好ましくは、窒素が良い。

ビニルモノマーと式（1）で示されるリビングラジカル重合開始剤の使用量としては、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、式（1）で示されるリビングラジカル重合開始剤 1 mol に対して、ビニルモノマーを 5~10,000 mol、好ましくは 50~5,000 mol とするのが良い。

好ましい式（1）で表されるリビングラジカル重合開始剤と、式（2）で表される化合物の混合物は、式（1）で示される有機テルル化合物が、R¹が、C₁~C₄のアルキル基を示し、R²及びR³が、水素原子又はC₁~C₄のアルキル基を示し、R⁴が、アリール基、置換アリール基、オキシカルボニル基で示される化合物であり、式（2）で示される化合物が、R¹がC₁~C₄のアルキル基、フェニル基で示される化合物であるものが良い。

式（1）で示されるリビングラジカル重合開始剤と式（2）で示される化合物の使用量としては、通常、式（1）で示されるリビングラジカル重合開始剤 1 mol に対して、式（2）で示される化合物 0.1~100 mol、好ましくは 0.5~100 mol、更に好ましくは 1~10 mol、特に好ましくは 1~5 mol とするのが良い。

重合は、通常、無溶媒で行うが、ラジカル重合で一般に使用される有機溶媒を使用しても構わない。使用できる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン (THF)、酢酸エチル、トリフルオロメチルベンゼン等が挙げられる。また、水性溶媒も使用でき、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、例えば、ビニルモノマー 1 g に対して、溶媒を 0.01~100 ml、好ましくは、0.05~10 ml、特に好ましくは 0.05~0.5 ml が良い。

次に、上記混合物を攪拌する。反応温度、反応時間は、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、60～150℃で、5～100時間攪拌する。好ましくは、80～120℃で、10～30時間攪拌するのが良い。この時、圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧或いは減圧しても構わない。

反応終了後、常法により使用溶媒や残存モノマーを減圧下除去して目的ポリマーを取り出したり、目的ポリマー不溶溶媒を使用して再沈澱処理により目的物を単離する。反応処理については、目的物に支障がなければどのような処理方法でも行う事が出来る。

本発明のリビングラジカルポリマーの製造方法では、ビニルモノマーを複数使用することができる。例えば、2種以上のビニルモノマーを同時に反応させるとランダム共重合体を得ることができる。該ランダム共重合体は、モノマーの種類に関係なく、反応させるモノマーの比率（モル比）通りのポリマーを得ることができる。ビニルモノマーAとビニルモノマーBを同時に反応させランダム共重合体を得るとほぼ原料比（モル比）通りのものを得ることができる。また、2種のビニルモノマーを順次反応させるとブロック共重合体を得ることができる。該ブロック共重合体は、モノマーの種類に関係なく、反応させるモノマーの順番によるポリマーを得ることができる。ビニルモノマーAとビニルモノマーBを順番に反応させブロック共重合体を得ると、反応させる順番によりA-Bのものも、B-Aのものを得ることができる。

本発明のリビングラジカル重合開始剤は、優れた分子量制御及び分子量分布制御を非常に温和な条件下で行うことができる。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量は、反応時間、式（1）で表されるリビングラジカル重合開始剤（有機テルル化合物）の量および式（2）で表される化合物の量により調整可能であるが、数平均分子量500～1,000,000のリビングラジカルポリマーを得ることができる。特に数平均分

子量1,000～500,000のリビングラジカルポリマー、更には数平均分子量1,000～50,000のリビングラジカルポリマーを得るのに好適である。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量分布 ($P D = M_w / M_n$) は、1.05～1.50の間で制御される。更に、分子量分布1.05～1.35、更には1.05～1.20、更には1.05～1.15のより狭いリビングラジカルポリマーを得ることができる。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの末端基は、有機テルル化合物由來のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基が、また、成長末端は、反応性の高いテルルであることが確認されている。従って、有機テルル化合物をリビングラジカル重合に用いることにより従来のリビングラジカル重合で得られるリビングラジカルポリマーよりも末端基を他の官能基へ変換することが容易である。これらにより、本発明で得られるリビングラジカルポリマーは、マクロリビングラジカル重合開始剤（マクロイニシエーター）として用いることができる。

即ち、本発明のマクロリビングラジカル重合開始剤を用いて、例えばメタクリル酸メチルースチレン等のA-Bジブロック共重合体や、スチレン-メタクリル酸メチルのB-Aジブロック共重合体を得ることができる。メタクリル酸メチルースチレン-メタクリル酸メチル等のA-B-Aトリブロック共重合体、メタクリル酸メチルースチレン-アクリル酸ブチル等のA-B-Cトリブロック共重合体を得ることができる。これは、本発明のリビングラジカル重合開始剤とジテルル化合物で、種々の異なったタイプのビニル系モノマーをコントロールできること、また、リビングラジカル重合開始剤により得られるリビングラジカルポリマーの成長末端に反応性の高いテルルが存在していることによるものである。

ブロック共重合体の製造方法としては、具体的には次の通りである。

A-Bジブロック共重合体の場合、例えば、メタクリル酸メチルースチレン共重合体の場合は、上記のリビングラジカルポリマーの製造方法と同様に、まず、

メタクリル酸メチルと式（1）で示されるリビングラジカル重合開始剤と式（2）の化合物を混合し、ポリメタクリル酸メチルを製造後、続いてスチレンを混合して、メタクリル酸メチルースチレン共重合体を得る方法が挙げられる。

A—B—Aトリプロック共重合体やA—B—Cトリプロック共重合体の場合も、
5 上記の方法でA—Bジプロック共重合体を製造した後、ビニルモノマー（A）或いはビニルモノマー（C）を混合し、A—B—Aトリプロック共重合体やA—B—Cトリプロック共重合体を得る方法が挙げられる。

本発明の上記ジプロック共重合体の製造においては、最初のモノマーの単独重合体の製造の時、及び引き続くジプロック共重合体の製造の時の方又は両方に
10 おいて、式（1）の化合物及び式（2）の化合物を用いることができる。

また本発明の上記トリプロック共重合体の製造においては、第1のモノマーの単独重合体の製造の時、その次のジプロック共重合体の製造の時、更に引き続くトリプロック共重合体の製造の時の少なくとも1回以上、式（1）の化合物及び式（2）の化合物を用いることができる。

15 上記で、各ブロックを製造後、そのまま次のブロックの反応を開始しても良いし、一度反応を終了後、精製してから次のブロックの反応を開始しても良い。ブロック共重合体の単離は通常の方法により行うことができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが何らこれらに限定される
20 ものではない。また、実施例及び比較例において、各種物性測定は以下の方法で行った。

（1）有機テルル化合物及びリビングラジカルポリマーの同定

有機テルル化合物を、¹H—NMR、¹³C—NMR、IR及びMSの測定結果から同定した。また、リビングラジカルポリマーの分子量及び分子量分布は、G
25 PC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて求めた。使用した測定機は以下の通りである。

¹H-NMR: Varian Gemini 2000 (300MHz for ¹H)、JEOL JNM-A400 (400MHz for ¹H)

¹³C-NMR: Varian Gemini 2000、JEOL JNM-A400

5 IR: Shimadzu FTIR-8200 (cm⁻¹)

MS (HRMS): JEOL JMS-300

分子量及び分子量分布: 液体クロマトグラフ Shimadzu LC-10

(カラム: Shodex K-804L + K-805L、ポリスチレンスタンダード: TOSOH TSK Standard、ポリメチルメタクリレート

10 スタンダード: Shodex Standard M-75)

合成例1

(1-メチルテラニルーエチル) ベンゼンの合成

金属テルル [Aldrich 製、商品名: Tellurium (-40mes h)] 6.38 g (50mmol) を THF 50ml に懸濁させ、これにメチルリチウム (関東化学株式会社製、ジエチルエーテル溶液) 52.9ml (1.04 M) デジエチルエーテル溶液、55mmol) を、室温でゆっくり滴下した (10分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (20分間)。この反応溶液に、(1-ブロモエチル) ベンゼン 11.0 g (60mmol) を室温で加え、2時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 8.66 g (収率 70%) を得た。

IR、HRMS、¹H-NMR、¹³C-NMRにより (1-メチルテラニルーエチル) ベンゼンであることを確認した。

IR (neat, cm⁻¹) 1599, 1493, 1451, 1375, 1219, 1140, 830, 760, 696, 577

25 HRMS (EI) m/z: Calcd for C₉H₁₂Te (M)⁺, 250.0001; Found 250.0001

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) 1.78 (s, 3H, TeCH₃), 1.90 (d, J=7.2Hz, 3H), 4.57 (q, J=7.2Hz, 1H, CHTe), 7.08-7.32 (m, 5H)

¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃) -18.94, 18.30, 23.89, 5 126.17, 126.80, 128.30, 145.79

合成例2

エチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネートの合成

(1-プロモエチル) ベンゼンをエチル-2-プロモ-イソープチレート 1 0.7g (5.5mmol) に変えた以外は合成例1と同様の操作を行い、黄色油 10 状物 6.53g (収率 51%) を得た。

IR、HRMS、¹H-NMR、¹³C-NMRによりエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネートであることを確認した。

IR (neat, cm⁻¹) 1700, 1466, 1385, 1269, 1146, 1111, 1028

15 HRMS (EI) m/z: Calcd for C₇H₁₄O₂Te (M)⁺, 260.0056; Found 260.0053

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) 1.27 (t, J=6.9Hz, 3H), 1.74 (s, 6H), 2.15 (s, 3H, TeCH₃), 4.16 (q, J=7.2Hz, 2H)

20 ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃) -17.38, 13.89, 23.42, 27.93, 60.80, 176.75

合成例3 (ジメチルジテルリド)

金属テルル (上記と同じ) 3.19g (2.5mmol) をTHF 25mLに懸濁させ、メチルリチウム (上記と同じ) 25mL (28.5mmol) を0°Cで 25 ゆっくり加えた (10分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで 搅拌した (10分間)。この反応溶液に、塩化アンモニウム溶液 20mLを室温

で加え、1時間攪拌した。有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで3回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、黒紫色油状物 2.69 g (9.4 mmol : 収率 75%)を得た。

MS (HRMS)、¹H-NMRによりジメチルジテルリドであることを確認
5 した。

HRMS (E I) m/z : Calcd for C₂H₆Te₂ (M)⁺, 289.

8594; Found 289.8593

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 2.67 (s, 6 H)

合成例4 (ジフェニルジテルリド)

10 金属テルル (上記と同じ) 3.19 g (2.5 mmol) を THF 25 ml に懸濁させ、フェニルリチウム (Aldrich 製、1.8 M-シクロヘキサン/エーテル (70:30) 溶液) 15.8 ml (28.5 mmol) を 0°C でゆっくり加えた (10分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (10分間)。この反応溶液に、塩化アンモニウム溶液 20 ml を室温で加え、15 1時間攪拌した。有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで3回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、黒紫色油状物 3.48 g (8.5 mmol : 収率 68%)を得た。

MS (HRMS)、¹H-NMRによりジフェニルジテルリドであることを確認した。

20 実施例1～4

ポリメチルメタクリレートの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例1で製造した (1-メチルテラニルーエチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) と表1に示した配合でメチルメタクリレート [stabilized with Hydroquinone (HQ)] と合成例3で製造したジメチルジテルリドの溶液を攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキ

サン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレートを得た。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果を表1に示す。

5 [表1]

実施例	メチルメタクリレート	ジメチルジテルリド	反応条件	収率(%)	Mn	PD
1	1.01 g (10 mmol)	28.5 mg (0.10 mmol)	80℃ 13 h	92	9700	1.18
2	2.02 g (20 mmol)	28.5 mg (0.10 mmol)	80℃ 13 h	83	16100	1.14
3	5.05 g (50 mmol)	57.0 mg (0.20 mmol)	80℃ 18 h	79	36300	1.18
4	10.10 g (100 mmol)	57.0 mg (0.20 mmol)	80℃ 24 h	83	79400	1.14

比較例1

ポリメチルメタクリレートの合成

ジメチルジテルリドを配合しない以外は、実施例1と同様にしてポリメチルメ

10 タクリレートを製造した（収率67%）。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）により、

Mn 8100、PD=1.77であった。

実施例1と比較例1とを比較すれば明らかかなように、式（2）で表される化合物としてジメチルジテルリドを用いた場合、狭い分子量分布（PD値がより1に近い）のリビングラジカルポリマーが得られることがわかる。

実施例5

ポリメチルメタクリレートの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例2で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニループロピネート 25.8 mg (0.10 mmol) とメチ

20 ルメタクリレート 1.01 g (10 mmol) と合成例3で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) の溶液を80℃で13時間攪拌した。

反応終了後、クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート 0.85 g (収率 84%) を得た。

GPC 分析 (ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準) により、

5 Mn 8200, PD = 1.16 であった。

実施例 6

ポリエチルメタクリレートの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 2 で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネート 25.8 mg (0.10 mmol) とエチルメタクリレート (stabilized with HQ) 1.14 g (10 mmol) と合成例 3 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) の溶液を 105°C で 2 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート 1.11 g (収率 97%) を得た。

GPC 分析 (ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準) により、

Mn 10600, PD = 1.12 であった。

実施例 7

ポリ 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの合成

20 窒素置換したグローブボックス内で、合成例 2 で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネート 25.8 mg (0.10 mmol) と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート [stabilized with Hydroquinone methyl ether (MEHQ)] 1.30 g (10 mmol) と合成例 3 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) を N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 1 m l に溶解し、80°C で 8 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去することによりポリ 2-ヒドロキシ

エチルメタクリレート 1.26 g (収率 97%) を得た。

GPC 分析 (ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準) により、

Mn 22300, PD = 1.27 であった。

実施例 8

5 ポリスチレンの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 1 で製造した (1-メチルテラニルーエチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) とスチレン 1.04 g (1.0 mmol) と合成例 3 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) の溶液を 120°C で 1,4 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.01 g (収率 97%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) により、Mn 900 0, PD = 1.18 であった。

15 実施例 9

ポリスチレンの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 1 で製造した (1-メチルテラニルーエチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) とスチレン 1.04 g (1.0 mmol) と合成例 4 で製造したジフェニルジテルリド 40.9 mg (0.10 mmol) の溶液を 120°C で 1,4 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0.99 g (収率 95%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) により、Mn 920

25 0, PD = 1.13 であった。

実施例 10

ポリメチルメタクリレートースチレンジブロックポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート 1.01 g (1.0 mmol) と合成例1で合成した(1-メチルテラニルーエチル)ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) と合成例3で合成したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) を、100°Cで24時間反応させた。反応終了後、重クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート 0.765 g (収率 86%) を得た。GPC分析により、Mn 8500、PD = 1.12 であった。

次に、上記で得られたポリメチルメタクリレート (開始剤、マクロイニシエーターとして使用) 425 mg (0.05 mmol) とスチレン 520 mg (5 mmol) を、100°Cで24時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレートースチレンジブロックポリマー 0.5353 g (収率 57%) を得た。GPC分析により、Mn 18700、PD = 1.18 であった。

合成例5

1-クロロ-4-(1-メチルテラニルーエチル)ベンゼンの合成

金属テルル (上記と同じ) 4.08 g (3.2 mmol) をTHF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム 29.2 ml (1.20 M ジエチルエーテル溶液、3.5 mmol) を、0°Cでゆっくり滴下した (10分間)。この反応溶液を、室温で金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (15分間)。この反応溶液に、1-(1-ブロモエチル)-4-クロロベンゼン 7.68 g (3.5 mmol) を0°Cで加え、室温で1.5時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、オレンジ色油状物 3.59 g (収率 40%) を得た。

IR、HRMS、¹H-NMR、¹³C-NMRにより 1-クロロ-4-(1-

メチルテラニルーエチル) ベンゼンであることを確認した。

I R (n e a t, cm⁻¹) 1 8 9 1, 1 6 8 6, 1 4 8 9, 1 4 0 8, 1 0 9 6,
8 2 8

HRMS (E I) m/z : C a l c d for C₉H₁₁C1Te (M)⁺, 2

5 8 3. 9 6 1 2 ; F o u n d 2 8 3. 9 6 0 1

¹H-NMR (3 0 0 MHz, CDCl₃) 1. 8 1 (s, 3 H), 1. 8 8 (d, J = 7. 2 Hz, 3 H), 4. 5 4 (q, J = 7. 2 Hz, 1 H), 7. 2 3 (s, 5 H)

¹³C-NMR (1 0 0 MHz, CDCl₃) - 1 8. 8 0, 1 7. 1 8, 2 3. 8
10 1, 1 2 8. 0 8, 1 2 8. 3 9, 1 3 1. 5 1, 1 4 4. 4 5.

合成例 6

1 - (1 - メチルテラニルーエチル) - 4 - トリフルオロメチルベンゼンの合成

金属テルル (上記と同じ) 5. 7 4 g (4 5 mmol) を THF 6 0 m l に懸濁させ、これにメチルリチウム 4 5. 5 m l (1. 1 0 M ジエチルエーテル溶液、15 5 0 mmol) を、0 °C でゆっくり滴下した (1 0 分間)。この反応溶液を、室温で金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (2 0 分間)。この反応溶液に、1 - (1 - プロモエチル) - 4 - トリフルオロメチルベンゼン 1 1. 4 g (4 5 mmol) を 0 °C で加え、室温で 1. 5 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 2. 4 0 g (収率 1 7 %) を得た。

20 I R、HRMS、¹H-NMR、¹³C-NMR により 1 - (1 - メチルテラニルーエチル) - 4 - トリフルオロメチルベンゼンであることを確認した。

I R (n e a t, cm⁻¹) 1 9 1 8, 1 6 9 8, 1 6 1 7, 1 4 1 6, 1 3 2 5,

8 4 1

HRMS (E I) m/z : C a l c d for C₁₀H₁₁F₃Te (M)⁺, 3

25 1 7. 9 8 7 5 ; F o u n d 3 1 7. 9 8 7 7

¹H-NMR (3 0 0 MHz, CDCl₃) 1. 8 4 (s, 3 H), 1. 9 2 (d,

$J = 6.9, 3H$, 4.59 (q, $J = 7.3\text{ Hz}$, 1H), 7.39 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 2H), 7.53 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3) - 18.72, 17.17, 23.51, 122.83, 125.55 (q, $J_{\text{C-F}} = 3.8\text{ Hz}$), 127.04, 128.29 (q, $J_{\text{C-F}} = 32.2\text{ Hz}$), 150.18 (q, $J_{\text{C-F}} = 1.3\text{ Hz}$).

合成例7

1-(1-メチルテラニル-エチル)-3,5-ビーストトリフルオロメチルベン

ゼンの合成

金属テルル (上記と同じ) 4.59g (36mmol) をTHF 60mlに懸濁させ、これにメチルリチウム 36.7ml (1.20Mジエチルエーテル溶液、40mmol) を、0°Cでゆっくり滴下した (10分間)。この反応溶液を、室温で金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (10分間)。この反応溶液に、1-(1-プロモエチル)-3,5-ビーストトリフルオロメチルベンゼン 12.8g (40mmol) を0°Cで加え、室温で2時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、オレンジ色油状物 4.63g (収率30%)を得た。

IR、HRMS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により 1-(1-メチルテラニル-エチル)-3,5-ビーストトリフルオロメチルベンゼンであることを確認した。

IR (neat, cm^{-1}) 1620, 1468, 1375, 1279, 1175, 893

HRMS (EI) m/z : Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{Te} (\text{M})^+$, 385, 9749; Found 385.9749

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) 1.87 (s, 3H), 1.95 (d, $J = 7.2, 3\text{ Hz}$, 3H), 4.62 (q, $J = 7.3\text{ Hz}$, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.70 (s, 2H)

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) - 18.49, 16.14, 23.33, 120.2 (hept, $J_{\text{C-F}} = 3.8 \text{ Hz}$), 121.94, 124.65, 126.75, 131.64 (q, $J_{\text{C-F}} = 32.9 \text{ Hz}$), 148.96.

合成例8

5 1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロ-6-(1-メチルテラニルーエチル)ベンゼンの合成

金属テルル（上記と同じ）5.74 g (45 mmol) をTHF 60 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム 42.0 ml (1.20 M ジエチルエーテル溶液、50 mmol) を、0°Cでゆっくり滴下した（10分間）。この反応溶液を、室温で金属テルルが完全に消失するまで攪拌した（30分間）。この反応溶液に、10 1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロ-6-(1-プロモエチル)ベンゼン 12.4 g (45 mmol) を0°Cで加え、室温で2時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、オレンジ色油状物 2.86 g (収率19%)を得た。

15 IR、HRMS、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRにより 1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロ-6-(1-メチルテラニルーエチル)ベンゼンであることを確認した。
IR (neat, cm^{-1}) 1653, 1522, 1499, 1144, 1075, 1048, 984, 903

20 HRMS (EI) m/z : Calcd for $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_5\text{Te} (\text{M})^+$, 339.9530; Found 339.9535

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.93 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 3H), 2.05 (s, 3H), 4.65 (q, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H)

25 ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) - 19.07, 2.01, 22.38, 120.79-121.14 (m), 137.59 (ddd, $J_{\text{C-F}} = 261 \text{ Hz}$), 139.52 (dtt, $J_{\text{C-F}} = 249 \text{ Hz}$), 143.38 (dm, $J_{\text{C-F}} = 248 \text{ Hz}$).

合成例 9

1-メトキシ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼンの合成

金属テルル（上記と同じ）7.66 g (60 mmol) をTHF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム 55.0 ml (1.20 M ジエチルエーテル溶液、

5 66 mmol) を、0℃でゆっくり滴下した（10分間）。この反応溶液を、室温で金属テルルが完全に消失するまで攪拌した（30分間）。この反応溶液に、1-（1-ブロモエチル）-4-メトキシベンゼン 12.9 g (60 mmol) を0℃で加え、室温で1.5時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、オレンジ色油状物 10.8 g (収率40%)を得た。

10 IR、HRMS、¹H-NMR、¹³C-NMRにより1-メトキシ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼンであることを確認した。

IR (neat, cm⁻¹) 1609, 1509, 1248, 1177, 1040, 830

15 HRMS (EI) m/z : Calcd for C₁₀H₁₄OTE (M)⁺, 281.0107; Found 281.0106

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.78 (s, 3H), 1.89 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 4.58 (q, J = 7.3 Hz, 1H), 6.83 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 9.0 Hz, 2H)

20 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) -18.98, 17.94, 24.30, 55.23, 113.70, 127.86, 137.95, 157.84.

合成例 10

エチル-2-メチル-2-n-ブチルテラニル-プロピオネートの合成

金属テルル（上記と同じ）6.38 g (50 mmol) をTHF 50 ml に懸濁させ、これにn-ブチルリチウム (Aldrich 製、1.6 M ヘキサン溶液) 34.4 ml (55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した（10分間）。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した（20分間）。この反応

溶液に、エチル-2-プロモ-イソブチレート 10.7 g (5.5 mmol) を室温で加え、2時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 8.98 g (収率 59.5%) を得た。

¹H-NMRによりエチル-2-メチル-2-n-ブチルテラニル-プロピネ

5 ートであることを確認した。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 0.93 (t, J = 7.5 Hz, 3 H), 1.25 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.37 (m, 2 H), 1.74 (s, 6 H), 1.76 (m, 2 H), 2.90 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, CH₂Te), 4.14 (q, J = 7.2 Hz, 2 H)

10 合成例 1 1

ジ-n-ブチルジテルリドの合成

金属テルル（上記と同じ）3.19 g (2.5 mmol) をTHF 25 ml に懸濁させ、n-ブチルリチウム（Aldrich 製、1.6 M ヘキサン溶液）17.2 ml (27.5 mmol) を0°Cでゆっくり加えた（10分間）。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した（10分間）。この反応溶液に、塩化アンモニウム溶液 20 ml を室温で加え、1時間攪拌した。有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで3回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、黒紫色油状物 4.41 g (11.93 mmol : 収率 95%) を得た。

¹H-NMRによりジ-n-ジテルリドであることを確認した。

20 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 1.39 (m, 2 H), 1.71 (m, 2 H), 3.11 (t, J = 7.6, 2 H, CH₂Te)

実施例 1 1

ポリメチルメタクリレートの合成

25 窒素置換したグローブボックス内で、合成例 5 で製造した 1-クロロ-4-(1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 28.4 mg (0.10 mmol) と

メチルメタクリレート 1.01 g (10 mmol) と合成例3で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) の溶液を80°Cで13時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレートを収率71%で得た。

5 GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）により、
M_n 6000、PD=1.12 であった。

実施例12

ポリメチルメタクリレートの合成

10 窒素置換したグローブボックス内で、合成例6で製造した1-(1-メチルテラニル-エチル)-4-トリフルオロメチルベンゼン 31.8 mg (0.10 mmol) とメチルメタクリレート 1.01 g (10 mmol) と合成例3で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) の溶液を80°Cで13時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレートを収率93%で得た。

15 GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）により、
M_n 6800、PD=1.16 であった。

実施例13

ポリメチルメタクリレートの合成

20 窒素置換したグローブボックス内で、合成例7で製造した1-(1-メチルテラニル-エチル)-3,5-ビーストリフルオロメチルベンゼン 38.6 mg (0.10 mmol) とメチルメタクリレート 1.01 g (10 mmol) と合成例3で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) の溶液を80°Cで13時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを

吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレートを収率69%で得た。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）により、
Mn 6600、PD=1.11であった。

実施例14

5 ポリメチルメタクリレートの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例8で製造した1, 2, 3, 4, 5-ペ
ンタフルオロー-6-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン 34.0mg (0.
10mmol) とメチルメタクリレート 1.01g (10mmol) と合成例3
で製造したジメチルジテルリド 28.5mg (0.10mmol) の溶液を8
10 0°Cで13時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5mlに溶解した後、そ
の溶液を攪拌しているヘキサン 250ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸
引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレートを収率44%で得た。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）により、
Mn 5200、PD=1.25であった。

15 実施例15

ポリメチルメタクリレートの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例9で製造した1-メトキシ-4-
(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン 28.1mg (0.10mmol) と
メチルメタクリレート 1.01g (10mmol) と合成例3で製造したジメチ
20 ルジテルリド 28.5mg (0.10mmol) の溶液を80°Cで13時間攪拌
した。反応終了後、クロロホルム 5mlに溶解した後、その溶液を攪拌してい
るヘキサン 250ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥するこ
とによりポリメチルメタクリレートを収率83%で得た。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）により、

25 Mn 6500、PD=1.17であった。

実施例16

ポリスチレンの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例1で製造した（1-メチルテラニルーエチル）ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) とスチレン 1.04 g (1.0 mmol) と合成例3で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) の溶液を 100°C で 20 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンを収率 74% で得た。

GPC 分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、Mn 6500、PD = 1.10 であった。

実施例 17

ポリスチレンの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例5で製造した 1-クロロ-4-（1-メチルテラニルーエチル）ベンゼン 28.4 mg (0.10 mmol) とスチレン 1.04 g (1.0 mmol) と合成例3で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) の溶液を 100°C で 20 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンを収率 76% で得た。

GPC 分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、Mn 8100、PD = 1.14 であった。

実施例 18

ポリ p-クロロスチレンの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例1で製造した（1-メチルテラニルーエチル）ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) と p-クロロスチレン 1.39 g (1.0 mmol) と合成例3で製造したジメチルジテルリド 28.5

mg (0.10 mmol) の溶液を100℃で17時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム5mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン250ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリp-クロロスチレンを収率92%で得た。

5 GPC分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、Mn 6400、PD=1.14であった。

実施例19

ポリp-クロロスチレンの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例5で製造した1-クロロ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン28.4mg (0.10 mmol) とp-クロロスチレン1.39g (1.0 mmol) と合成例3で製造したジメチルジテルリド28.5mg (0.10 mmol) の溶液を100℃で10時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム5mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン250ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリp-クロロスチレンを収率77%で得た。

15 GPC分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、Mn 7300、PD=1.07であった。

実施例20

ポリメチルビニルケトンの合成

20 窒素置換したグローブボックス内で、合成例2で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネート25.8mg (0.10 mmol) とメチルビニルケトン0.70g (1.0 mmol) と合成例3で製造したジメチルジテルリド28.5mg (0.10 mmol) の溶液を80℃で48時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム5mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン250ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルビニルケトンを収率21%で得た。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）により、
Mn 7800、PD=1.25であった。

実施例21

ポリメタクリロニトリルの合成

5 窒素置換したグローブボックス内で、合成例2で製造したエチル-2-メチル
-2-メチルテラニル-プロピネート 25.8mg (0.10mmol) とメタ
クリロニトリル 671mg (1.0mmol) と合成例3で製造したジメチルジ
テルリド 28.5mg (0.10mmol) とジメチルホルムアミド (DMF)
0.5ml の溶液を80°Cで48時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5m
10 l に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250ml 中に注いだ。沈
殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリロニトリルを収率
48%で得た。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）により、
Mn 5900、PD=1.09であった。

15 実施例22

ポリN-メチルメタクリルアミドの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例2で製造したエチル-2-メチル
-2-メチルテラニル-プロピネート 25.8mg (0.10mmol) とN-
メチルメタクリルアミド 0.99g (1.0mmol) と合成例3で製造したジメ
20 チルジテルリド 28.5mg (0.10mmol) とジメチルホルムアミド (D
MF) 0.5ml の溶液を80°Cで48時間攪拌した。反応終了後、クロロホル
ム 5ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250ml 中に注い
だ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリN-メチルメタクリ
ルアミドを収率78%で得た。

25 GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）により、
Mn 9300、PD=1.18であった。

実施例 2 3 ~ 2 5

ポリメチルメタクリレートの合成

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 2 で製造したエチル -2-メチル -2-メチルテラニループロピネート 25.8 mg (0.10 mmol) と表 2 に示した配合でメチルメタクリレート [stabilized with Hydroquinone (HQ)] と合成例 3 で製造したジメチルジテルリドの溶液を攪拌した。反応終了後、一部を取り、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレートを得た。

10 GPC 分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果を表 2 に示す。

[表 2]

実施例	メチルメタクリレート	ジメチルジテルリド	反応条件	収率 (%)	Mn	P D
2 3	10.1 g (100mmol)	57.0 mg (0.2mmol)	80°C, 10 h	57.8	47000	1.19
2 4	50.5 g (500mmol)	142.5 mg (0.5mmol)	80°C, 10 h	86.0	278000	1.44
2 5	87.9 g (870mmol)	285 mg (1.0mmol)	80°C, 36 h	70.0	514000	1.48

実施例 2 6

スチレンとメチルメタクリレートのランダム共重合

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 10 で製造したエチル -2-メチル -2-n-ブチルテラニループロピネート 45.27 mg (0.15 mmol) とスチレン 1.04 g (10 mmol) とメチルメタクリレート 0.5 g (5 mmol) と合成例 11 で製造したジ n-ブチルジテルリド 55.5 mg (0.15 mmol) の溶液を 80°C で 30 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に

注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりスチレンとメチルメタクリレートのランダム共重合体を収率88%で得た。

GPC分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、Mn 9900、PD=1.19であった。

5 実施例27

スチレンとメチルメタクリレートのランダム共重合

窒素置換したグローブボックス内で、合成例10で製造したエチル-2-メチル-2-n-ブチルテラニループロピネート45.27mg(0.15mmol)とスチレン0.78g(7.5mmol)とメチルメタクリレート0.76g

10 (7.5mmol)と合成例11で製造したジn-ブチルジテルリド55.5mg(0.15mmol)の溶液を80℃で30時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム5mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン250ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりスチレンとメチルメタクリレートのランダム共重合体を収率92%で得た。

15 GPC分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、Mn 10500、PD=1.23であった。

実施例28

スチレンとメチルメタクリレートのランダム共重合

窒素置換したグローブボックス内で、合成例10で製造したエチル-2-メチル-2-n-ブチルテラニループロピネート45.27mg(0.15mmol)とスチレン0.52g(5mmol)とメチルメタクリレート1.01g(10mmol)と合成例11で製造したジn-ブチルジテルリド55.5mg(0.

20 15mmol)の溶液を80℃で30時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム5mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン250ml中に注いだ。

25 沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりスチレンとメチルメタクリレートのランダム共重合体を収率85%で得た。

GPC分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、Mn 16 000、PD=1.23であった。

試験例 1

C, H, Nの元素分析

5 実施例26、27および28で得られたスチレンとメチルメタクリレートのランダム共重合体をそれぞれ元素分析装置（柳本製作所株式会社製、CHNコーダーMT-3）を用いて元素分析を行った。結果を表3に示す。

〔表3〕

実施例	仕込みモノマー比 (m o 1 %)	重合結果モノマー比 (m o 1 %)
26	St : MMA = 66.6 : 33.3	St : MMA = 61.3 : 38.7
27	St : MMA = 50.0 : 50.0	St : MMA = 50.6 : 49.4
28	St : MMA = 33.3 : 66.6	St : MMA = 32.4 : 67.6

10 表3より、本発明のリビングラジカルポリマーの製造方法では、ほぼ原料比（モル比）通りのランダム共重合体を得ることができる。

実施例 2 9

ポリメチルメタクリレートースチレンジブロックポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート 1.01 g (10 mm o 1) と合成例1で合成した(1-メチルテラニルーエチル)ベンゼン 24.8 mg (0.10 mm o 1) と合成例3で合成したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mm o 1) を、80°Cで15時間反応させた。反応終了後、重クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート 0.809 g (収率91%)を得た。GPC分析により、Mn 8 500、PD=1.12であった。

次に、上記で得られたポリメチルメタクリレート（開始剤、マクロイニシエーターとして使用）425 mg (0.05 mm o 1) とスチレン 520 mg (5 m

m o 1) を、100℃で24時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレートースチレンジblockポリマー 0.7983 g (収率85%)を得た。GPC分析により、Mn 19000、PD=1.13であった。

実施例30

ポリスチレン-メチルメタクリレートジblockポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mm o 1) と合成例1で合成した(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン 24.8 mg (0.10 mm o 1) を、100℃で20時間反応させた。反応終了後、重クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンを収率95%で得た。GPC分析により、Mn 9000、PD=1.15であった。

次に、上記で得られたポリスチレン(開始剤、マクロイニシエーターとして使用) 0.05 mm o 1 とメチルメタクリレート 0.505 g (5 mm o 1) と合成例3で合成したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mm o 1) を、80℃で16時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン-メチルメタクリレートジblockポリマーを収率85%で得た。GPC分析により、Mn 13900、PD=1.25であった。

実施例31

ポリメチルメタクリレート-*t*-ブチルアクリレートジblockポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート 1.01 g (10 mm o 1) と合成例1で合成した(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン 24.8 mg (0.10 mm o 1) と合成例3で合成したジメチルジテルリド 28.

5 mg (0.10 mmol) を、80°Cで15時間反応させた。反応終了後、重クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート 0.809 g (収率 91%) を得た。GPC分析により、Mn 8500, PD = 1.12 であった。

次に、上記で得られたポリメチルメタクリレート (開始剤、マクロイニシエーターとして使用) 425 mg (0.05 mmol) と t-ブチルアクリレート 641 mg (5 mmol) を、100°Cで35時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート - t-ブチルアクリレートジブロックポリマーを収率 57% で得た。GPC分析により、Mn 17300, PD = 1.11 であった。

実施例 3 2

ポリ t-ブチルアクリレート - メチルメタクリレートジブロックポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、t-ブチルアクリレート 1.28 g (1.0 mmol) と合成例 1 で合成した (1-メチルテラニルーエチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を、100°Cで24時間反応させた。反応終了後、重クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ t-ブチルアクリレートを収率 85% で得た。GPC分析により、Mn 7600, PD = 1.15 であった。

次に、上記で得られたポリ t-ブチルアクリレート (開始剤、マクロイニシエーターとして使用) 0.05 mmol とメチルメタクリレート 0.505 g (5 mmol) と合成例 3 で合成したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) とトリフルオロメチルベンゼン 2 ml を、100°Cで18時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌してい

るヘキサン 300m1 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ t-ブチルアクリレート-メチルメタクリレートジブロックポリマーを収率 88 %で得た。GPC分析により、Mn 19500、PD=1.35 であった。

5 実施例 3 3

ポリメチルメタクリレート- t-ブチルアクリレート-スチレントリブロックポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート 1.01g (10 mmol) と合成例 1 で合成した (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 24.8mg (0.10mmol) と合成例 3 で合成したジメチルジテルリド 28.5mg (0.10mmol) を、80℃で 15 時間反応させた。次いで、t-ブチルアクリレート 1.28g (10mmol) を加え、100℃で 35 時間反応させた (Mn 11500、PD=1.09)。次いで、スチレン 2.39g (23mmol) とトリフルオロメチルベンゼン 5m1 を加え、100℃で 15 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5m1 に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300m1 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート- t-ブチルアクリレート-スチレントリブロックポリマーを収率 69 %で得た。GPC分析により、Mn 21600、PD=1.27 であった。

20 実施例 3 4

ポリメチルメタクリレート-スチレン- t-ブチルアクリレートトリブロックポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート 1.01g (10 mmol) と合成例 1 で合成した (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 24.8mg (0.10mmol) と合成例 3 で合成したジメチルジテルリド 28.5mg (0.10mmol) を、80℃で 15 時間反応させた。次いで、スチレ

ン 1.04 g (10 mmol) を加え、100°Cで24時間反応させた (Mn 18700, PD=1.18)。次いで、t-ブチルアクリレート 3.85 g (30 mmol) とトリフルオロメチルベンゼン 3 ml を加え、100°Cで24時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート-スチレン-t-ブチルアクリレートトリブロックポリマーを収率45%で得た。GPC分析により、Mn 21900, PD=1.18 であった。

実施例 35

10 ポリスチレン-メチルメタクリレート-t-ブチルアクリレートトリブロックポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と合成例1で合成した(1-メチルテラニルーエチル)ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を、100°Cで20時間反応させた。次いで、メチルメタクリレート 1.01 g (10 mmol) と合成例3で合成したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) を加え、80°Cで16時間反応させた (Mn 12700, PD=1.30)。次いで、t-ブチルアクリレート 3.85 g (30 mmol) とトリフルオロメチルベンゼン 3 ml を加え、100°Cで24時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート-スチレン-t-ブチルアクリレートトリブロックポリマーを収率32%で得た。GPC分析により、Mn 16110, PD=1.27 であった。

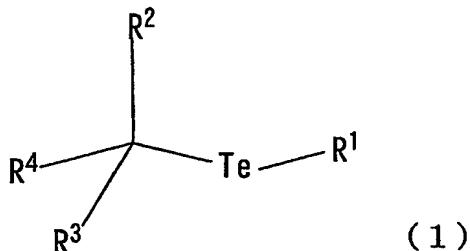
25 産業上の利用可能性

本発明によれば、温かみな条件下で、精密な分子量及び分子量分布制御を可能と

するリビングラジカルポリマーの製造方法を提供する。また、本発明の重合方法により得られるリビングラジカルポリマーは、末端基を他の官能基へ変換することが容易であり、さらに、マクロモノマーの合成、架橋点としての利用、相容化剤、ブロックポリマーの原料等として用いることができる。

請求の範囲

1. 式（1）で表されるリビングラジカル重合開始剤と、式（2）で表される化合物を用いて、ピニルモノマーを重合することを特徴とするリビング
5 ラジカルポリマーの製造方法。



[式中、R¹は、C₁～C₈のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]



[式中、R¹は、上記と同じ。]

2. 式（1）で表されるリビングラジカル重合開始剤のR¹が、C₁～C₄のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基又はチエニル基を示し、R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示し、R⁴は、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基又はシアノ基を示す請求の範囲第1項記載の製造
15 方法。

3. 式（1）で表されるリビングラジカル重合開始剤のR¹が、C₁～C₄のアルキル基を示し、R²及びR³が、水素原子又はC₁～C₄のアルキル基を示し、R⁴が、フェニル基、置換フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基を示す請求の範囲第1項記載の製造方法。

4. 式 (2) で表される化合物の R^1 が、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 フェニル基、 ナフチル基、 ピリジル基、 フリル基又はチエニル基を示す請求の範囲第 1 項記載の製造方法。

5 5. 式 (2) で表される化合物の R^1 が $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 フェニル基を示す請求の範囲第 1 項記載の製造方法。

6. 式 (1) で表されるリビングラジカル重合開始剤と、 式 (2) で表される化合物を用いて、 ビニルモノマーを重合して得られるリビングラジカルポリマー。

10 7. 式 (1) で表されるリビングラジカル重合開始剤と、 式 (2) で表される化合物の混合物。

8. 式 (1) で表されるリビングラジカル重合開始剤である式 (1) で示される有機テルル化合物が、 R^1 が、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^2 及び R^3 が、 水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^4 が、 アリール基、 置換アリール基、 オキシカルボニル基で示される化合物であり、 式 (2) で示される化合物が、 R^1 が $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 フェニル基で示される化合物である、 請求の範囲第 7 項記載の混合物。

9. ジブロック共重合体の製造において、 最初のモノマーの単独重合体の製造の時、 及び引き続くジブロック共重合体の製造の時の方又は両方において、 式 (1) の化合物及び式 (2) の化合物を用いるジブロック共重合体の製造方法。

10. トリブロック共重合体の製造において、 第 1 のモノマーの単独重合体の製造の時、 その次のジブロック共重合体の製造の時、 更に引き続くトリブロック共重合体の製造の時の少なくとも 1 回以上、 式 (1) の化合物及び式 (2) の化合物を用いるトリブロック共重合体の製造方法。

11. (メタ) アクリル酸エステルモノマーと式 (1) で示されるリビ

ングラジカル重合開始剤と式（2）の化合物を混合し、ポリ（メタ）アクリル酸エステルを製造後、続いて芳香族不飽和モノマーを混合して、（メタ）アクリル酸エステル-芳香族不飽和モノマー-ジブロック共重合体を得るジブロック共重合体の製造方法。

5 12. (メタ)アクリル酸エステルモノマーと式（1）で示されるリビングラジカル重合開始剤と式（2）の化合物を混合し、ポリ（メタ）アクリル酸エステルを製造後、続いて芳香族不飽和モノマーを混合して、(メタ)アクリル酸エステル-芳香族不飽和モノマー-ブロック共重合体を得、次いで(メタ)アクリル酸エステルモノマー又は芳香族不飽和モノマーを混合してトリブロック共重合体を得るトリブロック共重合体の製造方法。

10 13. ビニルモノマーが、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、芳香族不飽和モノマー（スチレン系モノマー）、カルボニル基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリロニトリルおよび(メタ)アクリルアミド系モノマーから選ばれる1種以上である請求の範囲第1～5項記載の製造方法。

15 14. リビングラジカルポリマーがランダム共重合体である請求の範囲第1～5項記載の製造方法。

15. リビングラジカルポリマーがブロック共重合体である請求の範囲第1～5項記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F4/00, C08F297/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F4/00-4/82Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Shigeru YAMAGO et al., 'Tailored Synthesis of Structurally Defined Polymers by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)', Journal of the American Chemical Society, 20 November, 2002 (20.11.02), Vol.124, No.46, pages 13666 to 13667	1-15
A	Shigeru YAMAGO et al., 'Organotellurium Compounds as Novel Initiators for Controlled/Living Radical Polymerizations.', Journal of the American Chemical Society, 27 March, 2002 (27.03.02), Vol.124, No.12, pages 2874 to 2875	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 September, 2003 (05.09.03)Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17, C08F 4/00, C08F 297/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17, C08F 4/00-4/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	Shigeru YAMAGO et al. 'Tailored Synthesis of Structurally Defined Polymers by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization(TERP)', Journal of the American Chemical Society, 2002. 11. 20, Vol. 124, No. 46, pages 13666-13667	1-15
A	Shigeru YAMAGO et al. 'Organotellurium Compounds as Novel Initiators for Controlled/Living Radical Polymerizations.', Journal of the American Chemical Society, 2002. 03. 27, Vol. 124, No. 12, pages 2874-2875	1-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J 9640



電話番号 03-3581-1101 内線 3455